

Docket No.: M1071.1855/P1855
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Katsuhiko Horikawa, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Group Art Unit: N/A

Filed: Concurrently Herewith

Examiner: Not Yet Assigned

For: MANUFACTURING METHOD FOR
MONOLITHIC PIEZOELECTRIC PART,
AND MONOLITHIC PIEZOELECTRIC
PART

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following
prior foreign applications filed in the following foreign countries on the dates indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-216120	July 25, 2002
Japan	2003-002988	January 9, 2003

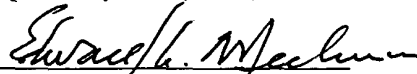
Application No.: Not Yet Assigned

Docket No.: M1071.1855/P1855

In support of this claim, a certified copy of each said original foreign application is filed herewith.

Dated: July 23, 2003

Respectfully submitted,

By 

Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas

41st Floor

New York, New York 10036-2714

(212) 835-1400

Attorney for Applicant

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-216120

[ST.10/C]:

[JP2002-216120]

出 願 人

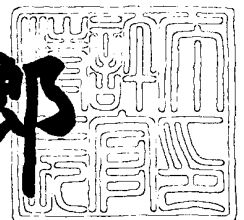
Applicant(s):

株式会社村田製作所

2003年 7月 3日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052833

【書類名】 特許願

【整理番号】 32-0277

【提出日】 平成14年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 積層型圧電部品の製造方法、及び積層型電子部品

【請求項の数】 10

【国際特許分類】 H01L 41/187
H01L 41/22
C04B 35/491
H01L 41/107

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
株式会社村田製作所内

【氏名】 堀川 勝弘

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
株式会社村田製作所内

【氏名】 小川 智之

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代理人】

【識別番号】 100117477

【弁理士】

【氏名又は名称】 國弘 安俊

【電話番号】 06(6101)1266

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 132493

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200746

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型圧電部品の製造方法、及び積層型電子部品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 ABO_3 で表され、Aサイト成分として少なくともPbを含有すると共に、Bサイト成分として少なくともTi又はZrのいずれか一種以上を含有したペロブスカイト型複合酸化物により圧電セラミック素体を形成した積層型圧電部品の製造方法において、

前記Aサイト成分の含有モル量を化学量論組成に対し0.5～5.0mol%減じたセラミック混合粉末を生成する混合粉末生成工程と、前記セラミック混合粉末をシート状に成形してセラミックシートを作製するセラミックシート作製工程と、内部電極用の導電性ペーストを使用して前記セラミックシート上に電極パターンを形成した後、前記セラミックシートを積層して積層体を形成する積層体形成工程と、酸素濃度が体積%で5.0%以下（但し、0%を含まず）の雰囲気下で前記積層体に焼成処理を施す焼成工程とを含むことを特徴とする積層型圧電部品の製造方法。

【請求項2】 前記混合粉末生成工程は、前記Bサイト成分の平均価数が化学量論組成よりも大きくなるようにセラミック原料を配合し、前記セラミック混合粉末を生成することを特徴とする請求項1記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項3】 前記Bサイト成分を構成する成分元素の価数 a_n ($n=1, 2, 3, \dots, i$)、前記成分元素の含有モル比 b_n ($n=1, 2, 3, \dots, i$) に対し

【数1】

$$\frac{\sum_{n=1}^i a_n b_n}{\sum_{n=1}^i b_n} > 4.000$$

を充足するように、前記Bサイト成分の前記平均価数を制御し、前記セラミック混合粉末を生成することを特徴とする請求項2記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項 4】 前記混合粉末生成工程では、前記 A サイト成分に含有される P b の含有モル量を化学量論組成に対し 0. 5 ～ 5 mol % 減じることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項 5】 前記 B サイト成分は、少なくとも N b を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項 6】 前記 B サイト成分は、少なくとも N b 及び N i を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項 7】 前記 B サイト成分は、少なくとも N b、S b、T a、W の中から選択された 1 種以上の成分を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項 8】 前記 B サイト成分は、少なくとも N i、C r、C o、M g の中から選択された 1 種以上の成分を含むことを特徴とする請求項 7 記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項 9】 前記導電性ペーストは、A g を主成分とすることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項 1 0】 請求項 1 乃至請求項 9 のいずれかに記載の製造方法により製造されたことを特徴とする積層型圧電部品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は積層型圧電部品の製造方法及び積層型圧電部品に関し、より詳しくは、薄層化・多層化され、且つ高い圧電歪定数が要求される積層圧電アクチュエータや積層圧電発音体、積層圧電センサ等の積層型圧電部品の製造方法、及び該製造方法を使用して製造された積層型圧電部品に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

近年、セラミック材料の圧電性を利用した圧電アクチュエータや圧電発音体、圧電センサ、圧電トランス等の圧電部品が、移動体通信機器や A V 機器、O A 機器等に広く使用されている。

【0003】

そして、最近では、電子部品の小型化や圧電特性を向上させる観点から、積層型圧電部品の開発も盛んに行なわれており、特に、積層型圧電部品を構成するセラミックシートを薄層化したり、該セラミックシートの積層数を増加させて多層化し、圧電部品の更なる小型化や圧電特性の向上を図る試みが行なわれている。

【0004】

しかしながら、積層型圧電部品を上述のように薄層化、多層化させると、Ag等の内部電極用材料がセラミックス素体中に拡散し、圧電特性の劣化や絶縁抵抗の低下を引き起こす。

【0005】

そこで、Ag等の内部電極用材料がセラミック素体中に拡散するのを抑制する方法として、セラミックと内部電極用材料とを低酸素雰囲気中で焼成した技術が提案されている（特許第2676620号公報、特公平6-20014号公報、特開平2-122598号公報；以下、これらを「第1の従来技術」という）。

【0006】

該第1の従来技術では、低酸素雰囲気（例えば、酸素濃度が50000ppm以下）で内部電極用材料としてのAgに焼成処理を施すことにより、Agの活性を低下させ、焼成時のセラミック素体へのAgの拡散を抑制している。

【0007】

また、他の従来技術としては、焼成時の炉内酸素濃度によりAgの拡散量を制御した技術が提案されている（特開平11-163433号公報、特開平11-274595号公報；以下、これらを「第2の従来技術」という）。

【0008】

該第2の従来技術では、圧電トランス等を使用される材料として圧電歪定数 d_{31} が小さく、機械的品質係数 Q_m の高いハード系圧電セラミックス材料が使用されており、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型複合酸化物のAサイト成分量を化学量論組成よりも過剰にし、AgとPdとの重量比Ag/Pdが60/40～80/20の内部電極用材料を使用すると共に、酸素濃度を1%以上の雰囲気中で焼成することにより、良好なトランス特性を得ている。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記第 1 の従来技術を P b 系のペロブスカイト型圧電セラミックス材料に適用した場合、低酸素雰囲気での焼成処理を行なっているため酸素空孔の生成が促進され、圧電歪定数 d_{31} の劣化が顕著となる。特に、酸素濃度を 1 vol % 未満に低減した場合や、圧電歪定数 d_{31} の高いソフト系圧電セラミックス材料を使用した場合は圧電歪定数 d_{31} の劣化が顕著となり、高い圧電歪定数 d_{31} が要求される積層圧電アクチュエータや積層圧電発音体、積層圧電センサ等に適用するのは困難であるという問題点があった。

【 0 0 1 0 】

また、上記第 2 の従来技術では、A g と P d との重量比 A g / P d が 6 0 / 4 0 ~ 8 0 / 2 0 の内部電極用材料を使用しているが、電極材料の低コスト化を図るべく、P d よりも安価な A g の含有率を 8 5 w t % 以上に増加させた場合は A g の拡散量も増加するため、酸素空孔の形成が促進され、圧電歪定数 d_{31} や絶縁抵抗の劣化を引き起こす虞があるという問題点があった。

【 0 0 1 1 】

しかも、上記第 2 の従来技術では、厚みが 8 0 ~ 1 0 0 μ m のセラミックシートを積層して積層型圧電トランスを得ているが、セラミックシートを更に薄くした場合は A g の拡散量も増加し、圧電特性や絶縁抵抗の劣化を助長するという問題点があった。

【 0 0 1 2 】

さらに、上記第 2 の従来技術では、圧電トランスを主たる対象としているため、機械的品質係数 Q_m の高いハード系の圧電セラミック材料を使用しているが、圧電アクチュエータや圧電発音体、圧電センサ等は圧電歪定数 d_{31} の高いソフト系の圧電セラミックス材料を使用する必要がある。

【 0 0 1 3 】

しかしながら、斯かるソフト系の圧電セラミックス材料を使用し、内部電極用材料としての A g の含有率を増やしていった場合、A g の圧電セラミックス粒内への拡散や低酸素雰囲気での焼成処理により、酸素空孔の形成が更に促進され、

圧電歪定数 d_{31} の低下が顕著になるという問題点があった。

【0014】

本発明はこのような問題点に鑑みなされたものであって、高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができ、且つ絶縁抵抗の劣化を抑制することのできる積層型圧電部品の製造方法、及び圧電特性が良好で信頼性に優れた積層型圧電部品を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成するために鋭意研究したところ、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型複合酸化物において、A サイト成分量を化学量論組成より 0.5～5.0 mol% 減じたセラミック混合粉末を生成すると共に、セラミックシートを積層した積層体に対し酸素濃度が 5.0 体積%（以下、体積%を vol% と記す）以下の雰囲気中で焼成処理を施すことにより、セラミックシートを薄層化・多層化したり、或いは電極材料中の Ag 含有量が 85% 以上の高含有率になっても高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができ、且つ良好な絶縁抵抗を有する積層型圧電部品を得ることができるという知見を得た。

【0016】

本発明はこのような知見に基づきされたものであって、本発明に係る積層型圧電部品の製造方法は、一般式 ABO_3 で表され、A サイト成分として少なくとも Pb を含有すると共に、B サイト成分として少なくとも Ti 又は Zr のいずれか一種以上を含有したペロブスカイト型複合酸化物により圧電セラミック素体を形成した積層型圧電部品の製造方法において、前記 A サイト成分の含有モル量を化学量論組成に対し 0.5～5.0 mol% 減じたセラミック混合粉末を生成する混合粉末生成工程と、前記セラミック混合粉末をシート状に成形してセラミックシートを作製するセラミックシート作製工程と、導電性ペーストを使用して前記セラミックシート上に電極パターンを形成した後、前記セラミックシートを所定枚数積層して積層体を形成する積層体形成工程と、酸素濃度が体積%で 5.0% 以下（但し、0% を含まず）の雰囲気下で前記積層体に焼成処理を施す焼成工程とを含むことを特徴としている。

【 0 0 1 7 】

上記製造方法によれば、Aサイト成分の含有モル量を減じることにより、Aサイト成分位置に空孔（Aサイト欠損）が形成され、これにより低酸素雰囲気での焼成や内部電極用材料の拡散により生成される酸素空孔が前記Aサイト欠損で補償され、圧電歪定数 d_{31} の低下を阻止することができる。

【 0 0 1 8 】

また、本発明者らが鋭意研究したところ、前記Bサイト成分の平均価数が化学量論組成よりも大きくなるようにセラミック原料を配合したセラミック混合粉末材料を使用した場合も、上述と同様、高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができ、且つ良好な絶縁抵抗を有する積層型圧電部品を得ることができるという知見を得た。

【 0 0 1 9 】

すなわち、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記混合粉末生成工程は、前記Bサイト成分の平均価数が化学量論組成よりも大きくなるようにセラミック原料を配合し、前記セラミック混合粉末を生成することを特徴とし、具体的には、前記Bサイト成分を構成する成分元素の価数 a_n ($n = 1, 2, 3, \dots i$)、前記成分元素の含有モル比 b_n ($n = 1, 2, 3, \dots i$) に対し、

【 0 0 2 0 】

【数 2】

$$\frac{\sum_{n=1}^i a_n b_n}{\sum_{n=1}^i b_n} > 4.000$$

を充足するように、前記Bサイト成分の前記平均価数を制御し、前記セラミック混合粉末を生成することを特徴としている。

【 0 0 2 1 】

また、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記混合粉末生成工程では、前記Aサイト成分に含有されるPbの含有モル量を化学量論組成に対し0.5～5.0mol%減じることの特徴としている。

【 0 0 2 2 】

上記製造方法によれば、P b の含有モル量を減じることにより、結晶構造の P b 位置に空孔（以下、この空孔を「P b 空孔」という）が形成され、これにより低酸素雰囲気での焼成や内部電極用材料の拡散により生成される酸素空孔が前記 P b 空孔で補償され、圧電歪定数 d_{31} の低下を阻止することができる。

【 0 0 2 3 】

また、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記 B サイト成分は、少なくとも N b を含むことを特徴とし、また、前記 B サイト成分は、少なくとも N b 及び N i を含むことを特徴としている。

【 0 0 2 4 】

上記製造方法によれば、価数が 5 価の N b をドナーイオンとして添加することにより、また 5 価の N b と 2 価の N i の添加量を適宜調製してドナー過剰とすることにより、B サイト成分の平均価数を 4 価より大きくすることができ、これにより酸素空孔を補償する P b 空孔の形成が促進され、圧電歪定数 d_{31} が高く絶縁抵抗の劣化を抑制することのできる積層型圧電部品の製造することができる。

【 0 0 2 5 】

また、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記 B サイト成分が、少なくとも N b、S b、T a、W の中から選択された 1 種以上の成分を含むことを特徴とし、さらに、少なくとも N i、C r、C o、M g の中から選択された 1 種以上の成分を含むことを特徴としている。

【 0 0 2 6 】

上記製造方法によれば、価数が 5 価の N b、S b、T a や 6 価の W をドナーイオンとして添加することにより、また 5 価の N b、S b、T a、及び／又は 6 価の W と、2 価の N i、C o、M g 及び／又は 3 価の C r を添加して B サイト成分の平均価数が 4 価よりも大きくなるようにドナー過剰とすることにより、上述と同様、酸素空孔を補償する P b 空孔の形成が促進され、圧電歪定数 d_{31} が高く絶縁抵抗の劣化を抑制することのできる積層型圧電部品の製造することができる。

【 0 0 2 7 】

また、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記導電性ペーストが、A g を主成分とすることを特徴としている。

【 0 0 2 8 】

上記製造方法によれば、P d 等に比べ安価なA g が内部電極用材料の大部分を占める場合であっても、P b 空孔がA g の拡散により生成される酸素空孔を補償するので、圧電歪定数 d_{31} や絶縁抵抗の劣化を回避することができる。

【 0 0 2 9 】

また、本発明に係る積層型圧電部品は、上記製造方法により製造されたことを特徴としている。

【 0 0 3 0 】

上記構成によれば、高い圧電歪定数 d_{31} と良好な絶縁抵抗を有する信頼性に優れた積層型圧電部品を得ることができる。

【 0 0 3 1 】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態を詳説する。

【 0 0 3 2 】

図 1 は本発明の製造方法を使用して製造された積層型圧電部品としての積層圧電アクチュエータの一実施の形態を示す断面図である。

【 0 0 3 3 】

該積層圧電アクチュエータは、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型複合酸化物としてのチタン酸ジルコン酸鉛 ($Pb(Zr, Ti)O_3$; PZT) を主成分とする圧電セラミック素体 1 と、該圧電セラミック素体 1 の両端部に形成されたA g 等の外部電極 2 (2 a、2 b) と、圧電セラミック素体 1 の内部に並列対向状に埋設された内部電極 3 (3 a ~ 3 f) とから構成されている。

【 0 0 3 4 】

また、該積層圧電アクチュエータは、内部電極 3 a、3 c、3 e の一端が一方の外部電極 3 b と電氣的に接続され、内部電極 3 b、3 d、3 f の一端は他方の外部電極 3 a と電氣的に接続されている。そして、積層圧電アクチュエータは、外部電極 3 a と外部電極 3 b との間に電圧が印加されると、圧電縦効果により矢

印Aで示す長手方向に変位する。

【0035】

尚、前記内部電極3は、本実施の形態では、AgとPdの混合物で形成されているが、AgとPdの重量比Ag/Pdは70/30～95/5に調製されており、また、より安価なAgの含有量を増加させて低コスト化を図る観点からは、85/15～95/5に調製するのが好ましい。

【0036】

以下、上記積層圧電アクチュエータの製造方法を詳述する。

【0037】

まず、セラミック原料として Pb_3O_4 、 ZrO_2 、及び TiO_2 を所定量秤量した後、該秤量物をジルコニア等の粉碎媒体が内有されたボールミルに投入し、16～64時間混合粉碎する。そしてその後、得られた混合粉末を800℃～1000℃で仮焼し、化学組成式 $Pb_{0.950\sim0.995}(Zr, Ti)O_3$ で示されるPZT系セラミック混合粉末、すなわち、Pbの含有モル量が化学量論組成よりも0.5～5.0mol%減じられたセラミック混合粉末を作製する。

【0038】

ここで、Pbの含有モル量を化学量論組成よりも0.5～5.0mol%減じたのは以下の理由による。

【0039】

圧電セラミック素体1は、後述するようにセラミックシートを積層した積層体に焼成処理を施して形成されるが、積層体を構成する各セラミック層の1層当たりの層厚が薄層化してくると、内部電極用材料であるAgの圧電セラミック素体1中への拡散量が増加し、結晶構造的に酸素空孔の形成が促進されるため、圧電歪定数 d_{31} の低下を引き起こす。また、Agの圧電セラミック素体1中への拡散を抑制すべく低酸素雰囲気中で焼成処理を行った場合も、上述と同様、酸素空孔の生成が促進されるため、圧電歪定数 d_{31} の低下を引き起こす。

【0040】

ところが、Pbの含有モル量が化学量論組成よりも少なくなると、Pb空孔が形成されるため、該Pb空孔が上述した酸素空孔を補償し、圧電歪定数 d_{31} の

低下や絶縁抵抗の劣化を抑制することが可能となる。

【0041】

しかしながら、Pbの減少モル量が化学量論組成に対し0.5mol%未満の場合は、酸素空孔を補償するに足るPb空孔を生成することができず、所期の作用効果を奏することができない。一方、Pbの減少モル量が化学量論組成に対し5.0mol%を超えた場合はPbの含有モル量が少なくなり、このためBサイト成分が固溶しきれなくなつて析出したり、焼結体である圧電セラミック素体1の緻密性が損なわれ、却って圧電歪定数 d_{31} の低下を引き起こすことになる。

【0042】

そこで、本実施の形態では、Pbの含有モル量を化学量論組成よりも0.5～5.0mol%減じている。

【0043】

次に、このようにして生成されたセラミック混合粉末に対し、有機バインダや分散剤を添加し、溶媒として水を用いてスラリーを作製し、ドクターブレード法を使用してセラミックグリーンシート（以下、単に、「セラミックシート」という）を作製する。

【0044】

尚、セラミックシートの厚みは18～130 μ mに作製されるが、より小型及び／又は高性能の積層圧電アクチュエータを得る観点からは、18～64 μ mに作製するのが好ましい。

【0045】

次いで、AgとPdとの重量比Ag/Pdが70/30～95/5、好ましくは85/15～95/5に調製された内部電極用導電性ペーストを使用して上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施す。そして、これらスクリーン印刷が施されたセラミックシートを所定枚数積層した後、スクリーン印刷されていないセラミックシートで挟持し、圧着して積層体を作製する。次いで、これら積層体をアルミナ製の匣（さや）に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を5vol%以下に設定し950℃～1080℃の焼成温度で4～32時間焼成処理を施し、これにより積層圧電アクチュエータが製造される。

【 0 0 4 6 】

ここで、酸素濃度を 5 vol% 以下に制御したのは以下の理由である。

【 0 0 4 7 】

本実施の形態では、Pbの含有モル量を化学量論組成に対し0.5～5.0 mol%減じ、これにより生成されたPb空孔が酸素空孔を補償し、低酸素雰囲気下でも圧電歪定数 d_{31} の低下を回避することができる。しかしながら、低酸素濃度であっても酸素濃度が5 vol%を超えると異常粒成長が生じて焼結体の緻密性を損ない、絶縁信頼性及び強度の抵抗の低下を引き起こす虞がある。

【 0 0 4 8 】

そこで、本実施の形態では酸素濃度を5 vol%以下（0 vol%を含まず）、好ましくは0.05～1.0 vol%に制御して焼成処理を行っている。

【 0 0 4 9 】

このようにして本実施の形態では、Pbの含有モル量を化学量論組成に対し0.5～5.0 mol%減じて化学組成式 $Pb_{0.950 \sim 0.995} (Zr, Ti) O_3$ で示されるセラミック混合粉末を生成し、該セラミック混合粉末を使用して圧電セラミック素体1を作製することによりPb空孔を形成することができる。そして、このPb空孔がAgの拡散や低酸素雰囲気での焼成で生成された酸素空孔を補償し、これにより圧電歪定数 d_{31} の低下や絶縁抵抗の劣化を抑制することができるため、圧電特性が良好で且つ信頼性に優れた積層圧電アクチュエータを製造することができる。

【 0 0 5 0 】

また、上記したようにPbの含有モル量を化学量論組成に対し0.5～5.0 mol%減じることにより、圧電歪定数 d_{31} や絶縁抵抗の劣化を抑制することができるが、さらに上記圧電セラミック素体1にTiやZrよりも価数の大きなドナーイオンを注入することによってPb空孔をより多く形成することができ、これにより、圧電歪定数 d_{31} の低下や絶縁抵抗の劣化をより一層効果的に抑制することができる。

【 0 0 5 1 】

すなわち、ペロブスカイト型複合酸化物(ABO_3)のBサイト成分を構成す

る成分元素の価数を a_n ($n=1, 2, 3, \dots i$)、成分元素の含有モル比を b_n ($n=1, 2, 3, \dots i$) とした場合、数式 (1) を充足するようにドナーイオンを注入し、B サイト成分の平均価数を化学量論組成である 4 価よりも大きくすることによっても Pb 空孔を形成することができ、そして、この Pb 空孔が Ag の拡散や低酸素雰囲気での焼成で生成された酸素空孔を補償するため、圧電歪定数 d_{31} の低下や絶縁抵抗の劣化をより一層効果的に抑制することができる。

【0052】

【数 3】

$$\frac{\sum_{n=1}^i a_n b_n}{\sum_{n=1}^i b_n} > 4.000 \quad \dots \quad (1)$$

ここで、ドナーイオンとしては Ti^{4+} や Zr^{4+} よりも価数の大きな Nb^{5+} 、 Sb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} の中から選択された少なくとも 1 種以上を使用することができ、これらドナーイオンを注入することにより、例えば Zr の一部がこれらドナーイオンと置換されてドナー過剰となり、その結果 Pb 空孔が形成され、この Pb 空孔が Ag の拡散や低酸素雰囲気での焼成で生成された酸素空孔を補償し、これにより、圧電歪定数 d_{31} の低下や絶縁抵抗の劣化をより一層効果的に抑制することができる。特に、ドナーイオンとして Nb^{5+} を注入した場合は、Pb 空孔が効果的に形成され、酸素空孔の補償を促進する。

【0053】

また、上記ドナーイオンと共にこれらドナーイオンよりも価数の小さい Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cr^{3+} の中から選択された少なくとも 1 種以上を PZT に適量注入することによってドナー過剰とするのも好ましく、特に Nb^{5+} と Ni^{2+} を併用することにより、圧電歪定数 d_{31} の低下や絶縁抵抗の劣化を効果的に抑制することができ、これにより、非常に高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができる。

【0054】

このようにBサイト成分の平均価数を化学量論組成に対し、4価よりも大きくすることによりPb空孔が形成され、このPb空孔がAgの拡散や低酸素雰囲気での焼成で生成された酸素空孔を補償し、これにより圧電歪定数 d_{31} の低下や絶縁抵抗の劣化を効果的に抑制することができる。

【0055】

尚、Bサイト成分の平均価数は、上述したセラミック原料と共に、添加物イオンを金属酸化物の形態で所定モル量秤量することにより制御することができる。

【0056】

すなわち、Bサイト成分の平均価数が4価以上の所定値となるように、 Pb_3O_4 、 ZrO_2 、及び TiO_2 と共に、 Nb_2O_5 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 の中から選択された1種以上（好ましくは Nb_2O_5 ）、さらに必要に応じて NiO 、 CoO 、 MgO 、 Cr_2O_3 の中から選択された1種以上（好ましくは NiO ）を所定モル量秤量し、その後、上述と同様の方法・手順を行うことにより、ドナー過剰とされた積層圧電アクチュエータを容易に製造することができる。

【0057】

尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。上記実施の形態では積層型圧電部品として積層圧電アクチュエータを例に説明したが、高い圧電歪定数 d_{31} が要求される圧電発音体、圧電センサ等、その他の積層型圧電部品についても同様に適用できるのはいうまでもない。

【0058】

【実施例】

次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

【0059】

〔第1の実施例〕

本発明者らは、混合粉末の組成比が異なる試験片（実施例1～16、及び比較例1～8）を作製し、Ag拡散量、圧電歪定数 d_{31} 、及び絶縁抵抗を評価した。

【0060】

(実施例 1 ～ 3)

まず、セラミック原料として Pb_3O_4 、 TiO_2 、及び ZrO_2 を準備し、A サイトを構成する Pb の含有モル量が化学量論組成よりも 0.5 ～ 5.0 mol % だけ少なくなるように Pb_3O_4 を秤量し、B サイトを構成する Ti 及び Zr の含有モル量が夫々 45.5 mol % 及び 54.5 mol % となるように TiO_2 及び ZrO_2 を秤量した。次いでこれら秤量物を粉碎媒体としてのジルコニアが内蔵されたボールミルに投入し、16 ～ 64 時間混合粉碎し、その後、得られた混合粉末を 800℃ ～ 1000℃ で仮焼し、セラミック混合粉末を作製した。

【0061】

次いで、前記セラミック混合粉末に有機バインダと分散剤とを添加し、溶媒として水を用いてスラリーを作製し、ドクターブレード法により厚みが 40 μm のセラミックシートを作製した。

【0062】

次に、Ag と Pd との重量比 Ag / Pd が 85 / 15 に調製された内部電極用導電性ペーストを使用して上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施し、これらスクリーン印刷が施されたセラミックシートを所定枚数積層した後、スクリーン印刷されていないセラミックシートで挟持し、圧着して積層枚数が 20 ～ 30 枚の積層体を作製した。そしてこの後、該積層体をアルミナ製の匣（さや）に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を 0.2 vol % に設定し、1020℃ の焼成温度で 4 ～ 32 時間焼成処理を施し、厚さ 0.1 ～ 0.5 mm のセラミック焼結体を作製した。

【0063】

次いで、外部電極用導電性ペーストを使用して外部電極を形成し、その後、40 ～ 80℃ の絶縁オイル中、2 ～ 3 kV / mm の電界を負荷して 5 ～ 20 分間分極処理を施し、前記セラミック焼結体を縦 3 mm、横 13 mm に切断し、実施例 1 ～ 3 の試験片を作製した。

【0064】

(実施例 4 ～ 7)

セラミック原料として Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、及び Nb_2O_5 を準

備し、Pbの含有モル量が化学量論組成よりも0.5～5.0mol%だけ少なくなるように Pb_3O_4 を秤量し、Bサイトを構成するTi、Zr、及びNbの含有モル量が夫々45.0mol%、54.0mol%及び1.0mol%となるように TiO_2 、 ZrO_2 、及び Nb_2O_5 を秤量し、湿式混合粉碎を施した後、仮焼してBサイトの平均価数が4.010のセラミック混合粉末を作製した。

【0065】

そしてその後、上記実施例1～3と同様の方法・手順を施して実施例4～7の試験片を作製した。

【0066】

(実施例8～14)

セラミック原料として Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、NiOを準備し、Pbの含有モル量が化学量論組成よりも0.5～5.0mol%だけ少なくなるように Pb_3O_4 を秤量し、Bサイトを構成するTi、Zr、Nb、Niの含有モル量が夫々39.0mol%、35.5mol%、17.0～17.3mol%及び8.2～8.5mol%となるように TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、及びNiOを秤量し、湿式混合粉碎を施した後、仮焼してBサイトの平均価数が4.000～4.009のセラミック混合粉末を作製した。

【0067】

そしてその後、実施例1～3と同様の方法・手順でセラミックシートを作製し、次いでAgとPdの重量比Ag/Pdが90/10の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した。そして該積層体をアルミナ製の匣(さや)に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.2vol%に設定し、980℃の焼成温度で4～32時間焼成処理を施し、セラミック焼結体を作製した。

【0068】

次いで、上記実施例1～3と同様の方法・手順を施して実施例8～14の試験片を作製した。

【0069】

(実施例15)

セラミック原料として Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 Sb_2O_5 、及び Cr_2O_3 を準備し、 Pb の含有モル量が化学量論組成よりも2mol%だけ少なくなるように Pb_3O_4 を秤量し、Bサイトを構成する Ti 、 Zr 、 Nb 、 Ni 、 Sb 、及び Cr の含有モル量が夫々39.0mol%、35.5mol%、14.0mol%、6.0mol%、3.3mol%及び2.2mol%となるように TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 Sb_2O_5 、及び Cr_2O_3 を秤量し、湿式混合粉碎を施した後、仮焼してBサイトの平均価数が4.031のセラミック粉末原料を作製した。

【0070】

そしてその後、上記実施例8～14と同様の方法・手順を施して実施例15の試験片を作製した。

【0071】

(実施例16)

セラミック原料として Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 Cr_2O_3 、 CoO 、及び MgO を準備し、 Pb の含有モル量が化学量論組成よりも2mol%だけ少なくなるように Pb_3O_4 を秤量し、Bサイトを構成する Ti 、 Zr 、 Nb 、 Ni 、 Sb 、 Ta 、 W 、 Cr 、 Co 、及び Mg の含有モル量が夫々39.0mol%、35.5mol%、13.0mol%、6.0mol%、3.0mol%、0.5mol%、0.8mol%、1.0mol%、0.6mol%及び0.6mol%となるように TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 Cr_2O_3 、 CoO 、及び MgO を秤量し、湿式混合粉碎を施した後、仮焼してBサイトの平均価数が4.031のセラミック粉末原料を作製した。

【0072】

そしてその後、上記実施例8～14と同様の方法・手順を施して実施例16の試験片を作製した。

【0073】

(比較例1～2)

Pb の含有モル量を化学量論組成、或いは化学量論組成よりも8mol%少なく

した以外は実施例 1 ～ 3 と同様にして比較例 1 ～ 2 の試験片を作製した。

【 0 0 7 4 】

(比較例 3 ～ 4)

P b の含有モル量を化学量論組成、或いは化学量論組成よりも 8 mol % 少なくした以外は実施例 4 ～ 7 と同様にして比較例 3 ～ 4 の試験片を作製した。

【 0 0 7 5 】

(比較例 5 ～ 8)

P b の含有モル量を化学量論組成、或いは化学量論組成よりも 8 mol % 少なくした以外は実施例 8 ～ 1 4 と同様にして比較例 5 ～ 8 の試験片を作製した。

【 0 0 7 6 】

次に、本発明者らは、各試験片について、A g 拡散量、圧電歪定数 d_{31} 、及び抵抗率 ($\log \rho$) を算出した。

【 0 0 7 7 】

ここで、A g 拡散量は、電子線マイクロアナライザ (Wave Dispersive X-ray ; 以下「WDX」という) を使用し、マッピング分析を行って算出した。すなわち、セラミックス層の中央部付近を分析領域とし、WAX型のEPMAでマッピング分析を行い、前記分析領域のA g 含有量と、内部電極に含有される全A g 含有量とに基づいてA g 拡散量を算出した。尚、分析領域のA g 含有量は、A g 含有量が既知の試料を使用して検量線を作製し、該検量線を利用して算出した。

【 0 0 7 8 】

圧電歪定数 d_{31} はインピーダンスアナライザ (ヒューレットパッカード社製HP4194) を使用し、共振-反共振法により測定した。

【 0 0 7 9 】

抵抗率 ($\log \rho$) は、超高抵抗/微小電流計 (アドバンテスト社製R8240A) を使用し、温度 25℃ で 50 V の直流電圧を 30 秒～1 分間印加して算出し、これにより絶縁抵抗を評価した。

【 0 0 8 0 】

表 1 は各実施例 1 ～ 1 6、及び比較例 1 ～ 8 の成分組成を示し、表 2 は焼成温度、焼成雰囲気酸素濃度、内部電極用材料である A g と P d との重量比 A g /

Pd、セラミックシートの厚み、焼成後の単位セラミック層の層厚、及び上記測定結果を示している。

【 0 0 8 1 】

【表 1】

		Aサイト 成分 (mol%)	Bサイト										平均価数
			成分(mol%)										
			Pb	Ti	Zr	Nb	Ni	Sb	Ta	W	Cr	Co	
実施例	1	99.5	45.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	2	98.0	45.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	3	95.0	45.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	4	99.5	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	5	98.0	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	6	96.5	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	7	95.0	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	8	99.5	39.0	35.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	9	98.0	39.0	35.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	10	95.0	39.0	35.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	11	99.5	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009
	12	98.0	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009
	13	96.5	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009
	14	95.0	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009
	15	98.0	39.0	35.5	14.0	6.0	3.3	—	—	2.2	—	—	4.031
	16	98.0	39.0	35.5	13.0	6.0	3.0	0.5	0.8	1.0	0.6	0.6	4.031
比較例	1	100.0	45.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	2	92.0	45.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	3	100.0	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	4	92.0	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	5	100.0	39.0	35.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	6	92.0	39.0	35.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	7	100.0	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009
	8	92.0	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009

【 0 0 8 2 】

【表 2】

	焼成温度 (°C)	酸素濃度 (vol%)	Ag/Pd (重量比)	セラミック層の厚み (μ m)	単位セラミック層の層厚 (μ m)	Ag拡散量 (wt%)	$ d_{31} $ (pC/N)	抵抗率 $\log \rho$
実施例	1	1020	85/15	40	25	0.15	138	10.8
	2	1020	85/15	40	25	0.22	145	11.0
	3	1020	85/15	40	25	0.27	155	11.2
	4	1020	85/15	40	25	0.20	168	11.6
	5	1020	85/15	40	25	0.30	176	11.9
	6	1020	85/15	40	25	0.35	174	11.8
	7	1020	85/15	40	25	0.38	157	11.6
	8	980	90/10	40	25	0.13	154	11.2
	9	980	90/10	40	25	0.20	194	11.4
	10	980	90/10	40	25	0.24	173	11.3
	11	980	90/10	40	25	0.19	201	11.6
	12	980	90/10	40	25	0.22	223	11.7
	13	980	90/10	40	25	0.28	215	11.7
	14	980	90/10	40	25	0.33	182	11.6
	15	980	90/10	40	25	0.24	214	11.6
	16	980	90/10	40	25	0.23	205	11.5
比較例	1	1020	85/15	40	25	0.11	96	10.2
	2	1020	85/15	40	25	0.35	78	10.5
	3	1020	85/15	40	25	0.15	115	10.9
	4	1020	85/15	40	25	0.41	108	10.8
	5	980	90/10	40	25	0.09	102	10.7
	6	980	90/10	40	25	0.31	114	11.0
	7	980	90/10	40	25	0.12	132	10.9
	8	980	90/10	40	25	0.39	120	11.3

尚、単位セラミック層の層厚は、焼成後のセラミック焼結体の全高をセラミッ

クシートの積層数で除算して求めた。

【 0 0 8 3 】

この表 1 及び表 2 から明らかなように、比較例 1、3、5、及び 7 は、P b の含有モル量が化学量論組成 (1 0 0 mol %) であるため、酸素空孔が形成される一方で、酸素空孔を補償する P b 空孔が形成されず、このため圧電歪定数 d_{31} が $96 \sim 132 \text{ pC/N}$ と低く、また抵抗率 ($\log \rho$) が 11.0 未満であり、絶縁抵抗の低下が認められた。

【 0 0 8 4 】

また、比較例 2、4、6、及び 8 は、P b の含有モル量が化学量論組成に比べて 8 mol % と過度に減じられているので、圧電歪定数 d_{31} が $78 \sim 120 \text{ pC/N}$ と低かった。これは P b の減少モル量が多すぎるため、B サイト成分を構成する Ti、Zr、Nb、Ni が固溶しきれなくなって析出し、或いは P b 量の減少によって焼結体の緻密性が阻害され、このため圧電歪定数 d_{31} が低下するものと考えられる。

【 0 0 8 5 】

これに対して実施例 1 ～ 16 は、P b の含有モル量を化学量論組成に対して 0.5 ～ 5 mol % の範囲で減じているので、圧電歪定数 d_{31} が $138 \sim 223 \text{ pC/N}$ と高く、抵抗率 ($\log \rho$) も、11.0 ～ 11.7 と良好な絶縁抵抗が得られることが分かった。

【 0 0 8 6 】

特に、Nb を添加した実施例 4 ～ 7 は、Ag 拡散量が増加するものの、B サイトの平均価数が 4.010 とドナー過剰となっているため、P b の含有モル量の減少と相俟って P b 空孔の空孔数が増加し、これにより低酸素雰囲気での焼成や Ag の拡散により生成された酸素空孔が P b 空孔により容易に補償される。したがって Ag 拡散量が比較的多いと考えられる場合であっても高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができ、また良好な絶縁抵抗を有することが分かった。

【 0 0 8 7 】

さらに、実施例 1 ～ 3 と実施例 8 ～ 10 との比較から明らかなように、P b の含有モル量が同一且つ B サイトの平均価数が化学量論組成である 4.000 であ

る場合は、Nb 及び Ni を添加した方が、高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができ、また良好な絶縁抵抗を有することが分かった。

【 0 0 8 8 】

また、実施例 8 ～ 1 0 と実施例 1 1 ～ 1 2、1 4 との比較から明らかなように、Pb の含有モル量が同一の場合は、Nb と Ni を添加して B サイトの平均価数を化学量論組成である 4. 0 0 0 より大きくすることにより、Ag 拡散量は増加するものの圧電歪定数 d_{31} も向上しており、Nb 及び Ni の添加効果が確認された。

【 0 0 8 9 】

〔第 2 の実施例〕

本発明者らは、実施例 1 2 及び比較例 5 と同一組成のセラミック混合粉末を使用し、焼成雰囲気中の酸素濃度を種々変更して第 1 の実施例と同様、積層型圧電部品を作製した。

【 0 0 9 0 】

(実施例 2 1 ～ 2 4)

上記実施例 1 2 と同一組成のセラミック混合粉末を使用し、第 1 の実施例と同様の方法・手順でセラミックシートを作製し、Ag と Pd との重量比 Ag / Pd が 9 0 / 1 0 の導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した。そして、該積層体をアルミナ製の匣（さや）に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を 0. 0 5 ～ 5 vol % に設定し、9 8 0 ℃の焼成温度で 4 ～ 3 2 時間焼成処理を施し、セラミック焼結体を作製した。

【 0 0 9 1 】

そしてこの後、上記第 1 の実施例と同様にして外部電極を形成し、実施例 2 1 ～ 2 4 の試験片を作製した。

【 0 0 9 2 】

(比較例 2 1、2 2)

上記実施例 2 1 ～ 2 4 と同一組成のセラミック混合粉末を使用し、酸素濃度を 1 0. 0 vol % 及び 2 1. 0 vol % に設定して焼成処理を行った試験片を作製した。

【 0 0 9 3 】

(比較例 2 3 ～ 2 8)

上記比較例 5 と同一組成のセラミック混合粉末を使用し、第 1 の実施例と同様の方法・手順でセラミックシートを作製し、A g と P d の比 A g / P d が重量比で 9 0 / 1 0 の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した。そして、該積層体をアルミナ製の匣（さや）に收容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を 0 . 0 5 ～ 2 1 . 0 vol % に設定し、実施例 2 1 ～ 2 4 と略同様の方法・手順で比較例 2 3 ～ 2 8 の試験片を作製した。

【 0 0 9 4 】

次に、本発明者らは、第 1 の実施例と同様、A g 拡散量、圧電歪定数 d_{31} 、及び抵抗率 ($\log \rho$) を算出した。

【 0 0 9 5 】

表 3 は各実施例 2 1 ～ 2 4、及び比較例 2 1 ～ 2 8 の焼成温度、焼成雰囲気の酸素濃度、重量比 A g / P d、セラミックシートの厚み、単位セラミック層の層厚、及び上記測定結果を示している。

【 0 0 9 6 】

【表 3】

	焼成温度 (°C)	酸素濃度 (vol%)	Ag/Pd (重量比)	セラミックシート厚み (μm)	単位セラミック層の層厚 (μm)	Ag拡散量 (wt%)	$ d_{31} $ (pC/N)	抵抗率 $\log \rho$
21	980	0.05	90/10	40	25	0.13	215	11.6
22	980	0.5	90/10	40	25	0.25	221	11.7
23	980	0.9	90/10	40	25	0.28	223	11.6
24	980	5.0	90/10	40	25	0.35	209	11.4
21	980	10.0	90/10	40	25	0.44	192	10.9
22	980	21.0	90/10	40	25	0.53	188	10.6
23	980	0.05	90/10	40	25	0.09	90	10.6
24	980	0.5	90/10	40	25	0.18	104	10.8
25	980	0.9	90/10	40	25	0.23	104	10.8
26	980	5.0	90/10	40	25	0.25	115	11.0
27	980	10.0	90/10	40	25	0.36	132	10.9
28	980	21.0	90/10	40	25	0.44	151	10.8

この表 3 から明らかなように、比較例 21、22 は Pb の含有モル量を 2 mol % 減じているため、圧電歪定数 d_{31} は良好であるが、酸素濃度が 10.0 vol

%、又は 21.0 vol% と大きく、このため異常粒成長が認められ、また抵抗率 ($\log \rho$) が 11.0 未満となって絶縁抵抗の劣化が認められた。

【0097】

比較例 23～26 は、Pb の含有モル量が化学量論組成であり、しかも低酸素雰囲気中で焼成処理を行っているため、酸素空孔のみが形成され、圧電歪定数 d_{31} の低下を招来することが確認された。

【0098】

また、比較例 27、28 は、酸素濃度が 10.0 vol% 又は 21.0 vol% と高いため、比較例 21、22 と同様、異常粒成長が認められ、抵抗率 ($\log \rho$) が 11.0 未満となって絶縁抵抗の低下が認められた。

これに対して実施例 21～24 は、Pb の含有モル量を 2 mol% 減じており、しかも 0.05～5.0 vol% の低酸素雰囲気中で焼成処理を行っているので、良好な圧電歪定数 d_{31} を得ることができると共に、絶縁抵抗の低下を阻止することのできることを確認された。

【0099】

〔第 3 の実施例〕

本発明者らは、実施例 12 及び比較例 5 と同一組成のセラミック混合粉末を使用し、重量比 Ag/Pd を種々変更して第 1 の実施例と同様、積層型圧電部品を作製した。

【0100】

(実施例 31～35)

第 2 の実施例と同様、実施例 12 と同一組成のセラミック混合粉末を使用して厚み $32 \mu\text{m}$ のセラミックシートを作製し、Ag と Pd との重量比 Ag/Pd が $95/5 \sim 70/30$ の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した。そして、該積層体をアルミナ製の匣(さや)に收容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を 0.2 vol% に設定し、 $950 \sim 1080^\circ\text{C}$ の焼成温度で 4～32 時間焼成処理を施し、単位セラミック層が $20 \mu\text{m}$ のセラミック焼結体を作製した。

【0101】

そしてその後、上記第 1 の実施例と同様にして外部電極を形成し、実施例 3 1 ～ 3 5 の試験片を作製した。

【 0 1 0 2 】

(比較例 3 1 ～ 3 5)

第 2 の実施例と同様、比較例 5 と同一組成のセラミック混合粉末を使用して厚み $32\ \mu\text{m}$ のセラミックシートを作製し、 Ag と Pd との重量比 Ag/Pd が $95/5 \sim 70/30$ の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した。そして、該積層体をアルミナ製の匣(さや)に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を $21.0\ \text{vol}\%$ に設定し、 $950 \sim 1080^\circ\text{C}$ の焼成温度で $4 \sim 32$ 時間焼成処理を施し、単位セラミック層が $20\ \mu\text{m}$ のセラミック焼結体を作製した。

【 0 1 0 3 】

そしてこの後、上記第 1 の実施例と同様にして外部電極を形成し、比較例 3 1 ～ 3 5 の試験片を作製した。

【 0 1 0 4 】

次に、本発明者らは、第 2 の実施例と同様、 Ag 拡散量、圧電歪定数 d_{31} 、抵抗率 ($\log \rho$) を測定し、さらにインターセプト法でセラミック混合粉末の粒径を測定した。

【 0 1 0 5 】

表 4 は各実施例 3 1 ～ 3 5、及び比較例 3 1 ～ 3 5 の焼成温度、焼成雰囲気酸素濃度、重量比 Ag/Pd 、セラミックシートの厚み、単位セラミック層の層厚、及び上記測定結果を示している。

【 0 1 0 6 】

【表 4】

	焼成温度 (°C)	酸素濃度 (vol%)	Ag/Pd (重量比)	セラミックシート厚み (μm)	単位セラミック層の層厚 (μm)	Ag拡散量 (wt%)	$ d_{31} $ (pC/N)	抵抗率 $\log \rho$	粒径 (μm)
31	950	0.2	95/5	32	20	0.31	217	11.5	1.8
32	980	0.2	90/10	32	20	0.23	225	11.7	2.4
33	1020	0.2	85/15	32	20	0.21	229	11.6	2.9
34	1040	0.2	80/20	32	20	0.19	232	11.7	3.3
35	1080	0.2	70/30	32	20	0.12	240	11.7	3.6
31	950	21.0	95/5	32	20	0.54	102	9.7	6.5
32	980	21.0	90/10	32	20	0.45	134	10.3	5.8
33	1020	21.0	85/15	32	20	0.35	149	10.8	5.6
34	1040	21.0	80/20	32	20	0.32	198	11.2	4.8
35	1080	21.0	70/30	32	20	0.27	223	11.6	3.9

この表 4 から明らかなように、比較例 3 1 ~ 3 5 は P b の含有モル量が化学量

論組成であるので、内部電極中の A g 含有率を低下させると、比較的良好な圧電歪定数 d_{31} を得ることができるが、A g 含有率が増加するに従い A g 拡散量が増加して圧電歪定数 d_{31} の低下が顕著になることが分かった。

【0107】

これに対して実施例 31～35 は、P b の含有モル量が化学量論組成に対し 2 mol% 減じているので、内部電極中の A g 含有率に依存することなく 217～240 pC/N の高い圧電歪定数 d_{31} を得ることのできることが確認された。特に重量比 A g / P d が 85 / 15 以上である実施例 31～33 では、同一重量比である比較例 31～33 に比べて圧電歪定数 d_{31} が大幅に改善されることが確認された。すなわち、P b の含有モル量の減少及びドナー過剰により生成された P b 空孔が、A g 拡散の増加や低酸素雰囲気焼成により生成された酸素空孔を補償し、内部電極中の A g 含有率が高い場合であっても圧電歪定数 d_{31} を大幅に改善することができる。

【0108】

尚、実施例 31～35 の粒径は 1.8～3.6 μm であり、比較例 31～35 の粒径に比べて細かいことが確認された。

【0109】

〔第 4 の実施例〕

本発明者らは、実施例 12 及び比較例 5 と同一組成のセラミック混合粉末を使用して異なる厚みのセラミックシートを作製し、第 1 の実施例と同様、積層型圧電部品を製造した。

【0110】

(実施例 41～44)

第 2 の実施例と同様、実施例 12 と同一組成のセラミック混合粉末を使用して厚み 18～130 μm のセラミックシートを作製し、A g と P d との重量比 A g / P d が 90 / 10 の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した（積層枚数 2～30）。そして、これら積層体をアルミナ製の匣（さや）に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を 0.1 vol% に設定し、980℃の焼成温度で 4～32 時間焼成処理を施し、

単位セラミック層が 1 2 ～ 8 0 μ m のセラミック焼結体を作製した。

【 0 1 1 1 】

そしてこの後、上記第 1 の実施例と同様にして外部電極を形成し、実施例 4 1 ～ 4 4 の試験片を作製した。

【 0 1 1 2 】

(比較例 4 1 ～ 4 4)

第 2 の実施例と同様、比較例 5 と同一組成のセラミック混合粉末を使用して厚み 1 8 ～ 1 3 0 μ m のセラミックシートを作製し、A g と P d との従量比 A g / P d が 9 0 / 1 0 の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した（積層枚数 2 ～ 3 0）。そして、これら積層体をアルミナ製の匣（さや）に收容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を 2 1 . 0 vol % に設定し、9 8 0 $^{\circ}$ C の焼成温度で 4 ～ 3 2 時間焼成処理を施し、単位セラミック層が 1 2 ～ 8 0 μ m のセラミック焼結体を作製した。

【 0 1 1 3 】

そしてこの後、上記第 1 の実施例と同様にして外部電極を形成し、比較例 4 1 ～ 4 4 の試験片を作製した。

【 0 1 1 4 】

次に、本発明者らは、第 2 の実施例と同様、A g 拡散量、圧電歪定数 d_{31} 、抵抗率 ($\log \rho$)、及びセラミック混合粉末の粒径を測定した。

【 0 1 1 5 】

表 5 は各実施例 4 1 ～ 4 4、及び比較例 4 1 ～ 4 4 の焼成温度、焼成雰囲気の酸素濃度、A g / P d の重量比、セラミックシートの厚み、単位セラミック層の層厚、及び上記測定結果を示している。

【 0 1 1 6 】

【表 5】

	焼成温度 (°C)	酸素濃度 (vol%)	Ag/Pd (重量比)	セラミックシート厚み (μm)	単位セラミック層の層厚 (μm)	Ag拡散量 (wt%)	d ₃₁ (pC/N)	抵抗率 log ρ	粒径 (μm)
41	980	0.1	90/10	130	80	0.15	230	11.8	1.8
42	980	0.1	90/10	64	40	0.18	231	11.8	2.2
43	980	0.1	90/10	32	20	0.20	222	11.7	2.4
44	980	0.1	90/10	18	12	0.31	209	11.5	2.9
41	980	21.0	90/10	130	80	0.29	201	11.3	4.3
42	980	21.0	90/10	64	40	0.31	153	10.8	4.9
43	980	21.0	90/10	32	20	0.44	134	10.3	5.8
44	980	21.0	90/10	18	12	0.55	103	9.9	6.8
実施例									
比較例									

この表5から明らかなように、比較例41～44はPbの含有モル量が化学量

論組成であるので、単位セラミック層の層厚（又はセラミックシートの厚み）が厚い場合は比較的良好な圧電歪定数 d_{31} を得ることができるが、単位セラミック層の層厚（又はセラミックシートの厚み）が減少して薄層化するに従い、 A_g 拡散量が増加し、圧電歪定数 d_{31} の低下が顕著になることが分かった。

【0117】

これに対して実施例 41～44 は、単位セラミック層の層厚（又はセラミックシートの厚み）に依存することなく $209 \sim 230 \text{ pC/N}$ の高い圧電歪定数 d_{31} を得ることのできることが確認された。特に単位セラミック層の層厚が $40 \mu\text{m}$ 以下（又はセラミックシートの厚みが $64 \mu\text{m}$ 以下）である実施例 42～44 は、単位セラミック層の層厚（又はセラミックシートの厚み）が同一である比較例 42～44 に比べて圧電歪定数 d_{31} が大幅に改善されることが確認された。すなわち、低酸素雰囲気での焼成により A_g 拡散を抑制すると共に、 Pb の含有モル量の減少及びドナー過剰により生成された Pb 空孔が、 A_g 拡散や低酸素雰囲気焼成による酸素空孔の生成を補償し、圧電歪定数 d_{31} を大幅に改善することができる。

【0118】

尚、実施例 41～44 の粒径は $1.8 \sim 2.9 \mu\text{m}$ であり、比較例 41～44 に比べて細かいことが確認された。

【0119】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明に係る積層型圧電部品の製造方法は、一般式 ABO_3 で表される PZT 系のペロブスカイト型複合酸化物により圧電セラミック素体を形成した積層型圧電部品の製造方法において、前記 A サイト成分、すなわち Pb のモル含有量を化学量論組成に対し $0.5 \sim 5.0 \text{ mol\%}$ 減じたセラミック混合粉末を生成する混合粉末生成工程と、前記セラミック混合粉末をシート状に成形してセラミックシートを作製するセラミックシート作製工程と、内部電極用の導電性ペーストを使用して前記セラミックシート上に電極パターンを形成した後、前記セラミックシートを所定枚数積層して積層体を形成する積層体形成工程と、酸素濃度が体積%で 5.0% 以下（但し、 0% を含まず）の雰囲気下で前記積

層体に焼成処理を施す焼成工程とを含むので、P b 空孔が形成されて該 P b 空孔が酸素空孔を補償し、これにより酸素空孔の生成に起因した圧電歪定数 d_{31} の低下や絶縁抵抗の劣化を抑制することができる。しかも、酸素濃度が 5 vol% 以下の雰囲気で行っているため、異常粒成長が生じるのを抑制することができ、焼結体の緻密性が損なわれるのを回避することができ、絶縁抵抗の低下も極力回避することができる。

【 0 1 2 0 】

また、前記混合粉末生成工程で、前記 B サイト成分の平均価数が化学量論組成よりも大きくなるようにセラミック原料を配合し、前記セラミック混合粉末を生成することにより、ドナー過剰としても P b 空孔の形成が促進され、これにより、圧電歪定数 d_{31} の低下や絶縁抵抗の劣化をより一層効果的に抑制することができる。

【 0 1 2 1 】

また、前記 B サイト成分は、少なくとも N b、S b、T a、W の中から選択された 1 種以上の成分（好ましくは N b）を含み、さらに必要に応じて少なくとも N i、C r、C o、M g の中から選択された 1 種以上の成分（好ましくは N i）を含むことにより、前記 B サイト成分の平均価数を 4 価以上に制御してドナー過剰とすることができ、上記効果を容易に奏することができる。

【 0 1 2 2 】

また、前記導電性ペーストは、A g を主成分とすることにより、P d 等に比べて安価な A g が内部電極材料の大部分を占める場合であっても、A g の拡散により生じる酸素空孔を P b 空孔によって補償することができ、圧電歪定数 d_{31} や絶縁抵抗が劣化するのを抑制することができる。

【 0 1 2 3 】

また、本発明に係る積層型圧電部品は、上記製造方法により製造されているので、圧電歪定数 d_{31} が高く、良好な絶縁抵抗を有する信頼性に優れた圧電アクチュエータ、圧電発音体、圧電センサ等の積層型圧電部品を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

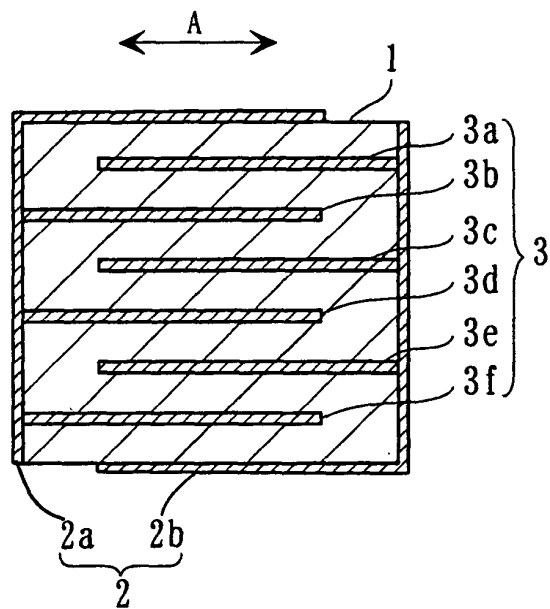
本発明に係る積層型圧電部品としての積層圧電アクチュエータの一実施の形態を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 セラミック素体
- 3 内部電極

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができ、且つ絶縁抵抗の劣化を抑制することのできる積層型圧電部品を得るようにする。

【解決手段】 一般式 ABO_3 で表される PZT 系のペロブスカイト型複合酸化物により圧電セラミック素体を形成した積層型圧電部品の製造方法において、A サイト成分 (Pb) の含有モル量を化学量論組成に対し 0.5 ~ 5.0 mol % 減じ、更には B サイト成分の平均価数が化学量論組成である 4 価よりも大きくなるようにセラミック原料を配合し、前記セラミック混合粉末を生成する。そして、該セラミック混合粉末をシート状に成形してセラミックシートを作製し、セラミックシート上に電極パターンを形成した後、前記セラミックシートを積層して積層体を形成し、その後酸素濃度が 5.0 % vol 以下 (但し、0 vol % を含まず) の雰囲気下で積層体に焼成処理を施す。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006231]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号

氏 名 株式会社村田製作所